

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2001-080959
 (43) Date of publication of application : 27.03.2001

(51) Int.Cl. C04B 35/46
 C04B 35/49
 H01B 3/02
 H01B 3/12
 H01G 4/12
 H01G 4/30

(21) Application number : 11-253553

(71) Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22) Date of filing : 07.09.1999

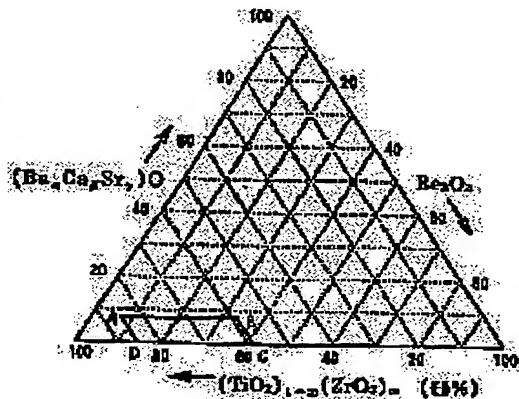
(72) Inventor : MATOBA HIROAKI
SANO HARUNOBU

(54) DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND LAMINATED CERAMIC PARTS

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a ceramic having high dielectric constant and Q value, almost free from fluctuation of the characteristics and capable of being sintered at a low temperature by incorporating, as a first sub-component, SiO₂ glass free from a Pb oxide in a specific ratio and, as a second sub-component, an Mn oxide in a specified ratio into a particular main component.

SOLUTION: This composition is expressed by the formula $x(\text{BaCa}\beta\text{Sr?})\text{O} - y[\text{TiO}_2]_{1-m}[\text{ZrO}_2]_m - z\text{Re}_2\text{O}_3$ (wherein, $x+y+z=100$; $a+\beta+?=1$; $0 \leq \beta+? < 0.8$; $0 \leq m < 0.15$; and Re is at least one rare earth element). The content (a) of the first sub-component is ≥ 0.1 and ≤ 25 pts.wt. and the content (b) of the second sub-component is > 1.5 and ≤ 20 pts.wt. expressed in terms of MnO, each content being based on 100 pts.wt. of the main component whose molar composition ratio $(\text{BaCa}\beta\text{Sr?})\text{O}, [\text{TiO}_2]_{1-m}[\text{ZrO}_2]_m, \text{Re}_2\text{O}_3$ of $(\text{BaCa}\beta\text{Sr?})\text{O}, [\text{TiO}_2]_{1-m}$ and Re_2O_3 is contained in a region surrounded by points A (7, 85, 8), B (7, 59, 34), C (0, 59, 41) and D (0, 85, 15).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.03.2001
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.09.2004
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3678072
 [Date of registration] 20.05.2005
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-22335
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 28.10.2004
 [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-80959

(P 2001-80959 A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001. 3. 27)

(51) Int. C l. 7

C 04 B 35/46

35/49

H 01 B 3/02

3/12 304

308

審査請求 未請求 請求項の数 4

F I

C 04 B 35/46

35/49

H 01 B 3/02

3/12

304

テマコード (参考)

C 4G031

Z 5E001

A 5E082

5G303

308

O L

(全 12 頁)

最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-253553

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(22) 出願日

平成11年9月7日 (1999. 9. 7)

(72) 発明者 的場 弘明

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 佐野 晴信

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

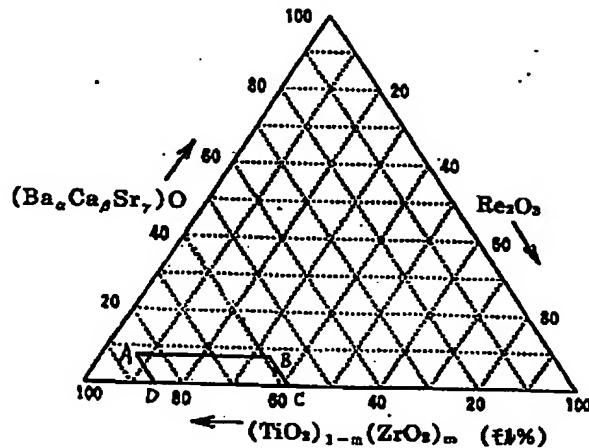
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】誘電体セラミック組成物及び積層セラミック部品

(57) 【要約】

【課題】 比誘電率及びQ値が高く、低温焼結が可能で、焼成によるセラミックの特性変動の少ない、温度補償用の誘電体磁器組成物、及びそれを用いた積層セラミックコンデンサや積層L C フィルタ等の積層セラミック部品を提供する。

【解決手段】 組成物は、 $(Ba_xCa_ySr_z)_O$ 系の3元組成図（モル組成比）において、点A、点B、点C、点Dで囲まれた領域内（但し、点A、点Bを結ぶ線上は含まない。）にある主成分100重量部に対して、 SiO_2 系のガラス（但し、 Pb 酸化物を含まず）を含有し、その含有量a（重量部）が $0.1 \leq a \leq 2.5$ であり、かつ、 Mn 酸化物を含有し、 MnO に換算したその含有量b（重量部）が $0.5 < b \leq 2.0$ である。また、ガラスが $B_2O_3-SiO_2$ 系のガラスであり、さらに、 Cu 酸化物を含有し、 CuO に換算したその含有量c（重量部）が $c \leq 1.0$ であることが好ましい。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 x (Ba α Ca β Sr γ) O-y
 $[(TiO_2)_{1-m} (ZrO_2)_m] - z Re_2O_3$ (但し、式中、 $x+y+z=100$ 、 $\alpha+\beta+\gamma=1$ 、 $0 \leq \beta+\gamma < 0$ 、 $8 < 0 \leq m < 0$ 。15であって、Reは少なくとも1種以上の希土類元素。) で表わされ、これら (Ba α Ca β Sr γ) O と [(TiO₂)_{1-m} (ZrO₂)_m] と Re₂O₃ のモル組成比 { (Ba α Ca β Sr γ) O, [(TiO₂)_{1-m} (ZrO₂)_m], Re₂O₃ } が、添付の図1に示す3元組成図において、点A (7, 85, 8), 点B (7, 59, 34), 点C (0, 59, 41), 点D (0, 85, 15) で囲まれた領域内 (但し、点A, 点Bを結ぶ線上は含まない。) にある主成分100重量部に対して、

第1の副成分としてガラスを含有しており、該ガラスは SiO₂系のガラス (但し、Pb酸化物を含まず) であって、その含有量a (重量部) は $0.1 \leq a \leq 2.5$ であり、

かつ、第2の副成分としてMn酸化物を含有しており、該Mn酸化物の含有量b (重量部) はMnOに換算して $0.5 < b \leq 2.0$ であることを特徴とする、誘電体セラミック組成物。

【請求項2】 前記第1の副成分としてのガラスが、B₂O₃-SiO₂の系ガラス (但し、Pb酸化物を含まず) であることを特徴とする請求項1記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項3】 前記主成分100重量部に対して、第3の副成分としてCu酸化物を含有しており、該Cu酸化物の含有量c (重量部) はCuOに換算して $c \leq 1.0$ であることを特徴とする請求項1または2記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項4】 複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極と、該内部電極に電気的に接続された外部電極とを備える積層セラミック部品において、前記誘電体セラミック層が請求項1～3のいずれかに記載の誘電体セラミック組成物で構成され、前記内部電極がCuまたはAgを主成分として構成されていることを特徴とする、積層セラミック部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度補償用の誘電体セラミック組成物、及びそれを用いた積層セラミックコンデンサや積層LCフィルタ等の積層セラミック部品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、温度補償用のセラミックコンデンサは各種電子機器の中で、同調、共振用などとして広く用いられ、小型かつ誘電損失が小さく誘電特性の安定したコンデンサが求められている。このための誘電体セラミックの条件としては、小型化の要求に対して比

2

誘電率が大きいことと、誘電損失が小さい (すなわち、Q値が大きい) ことなどがあげられる。

【0003】このような誘電体セラミックとして、BaO-TiO₂系の誘電体セラミック組成物が提案されている [H. M. O'Brayian, J. Am. Ceram. Soc., 57 (1974) 450; 特公昭58-20905号公報など]。そして、これらの誘電体セラミック組成物を用いた積層セラミックコンデンサが実用化されているが、焼成温度が1300℃～1400℃と高いため、内部電極として高温に耐えるパラジウム(Pd)や白金(Pl)などを使用しなくてはならない。

【0004】ところが、近年、低温焼成が可能な誘電体セラミック組成物として、BaO-TiO₂-Nd₂O₃系の主成分にPbO-ZnO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系のガラスを添加した誘電体セラミック組成物 (特開平5-234420号公報) や、BaO-TiO₂-Nd₂O₃系の主成分にPbO-V₂O₅-B₂O₃-SiO₂系のガラスを添加した誘電体セラミック組成物 (特開平8-239262号公報) や、BaO-TiO₂-Nd₂O₃-Sm₂O₃系の主成分にPbO-ZnO-B₂O₃系などの軟化点が500℃以下のガラスを添加した誘電体セラミック組成物 (特開平9-71462号公報) が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の特開平5-234420号公報、特開平8-239262号公報、及び特開平9-71462号公報に開示された誘電体セラミック組成物は、低温焼結化のために、いずれもPb酸化物成分を含んだガラスが添加されている。

【0006】ところが、このPb酸化物成分は焼成時の揮発性が高く、ガラス作製時やセラミック焼成時に、ロット内あるいはロット間で含有量にばらつきを生じ、その結果得られるセラミックの特性が変動しやすいという問題点を有していた。

【0007】一方、特開平9-71462号公報に記載されているように、Pb成分を含まないガラスは軟化点が500℃よりも高いものが多く、低温焼成には不利であるという問題点を有していた。

【0008】そこで、本発明の目的は、比誘電率及びQ値が高く、低温焼結が可能であって、焼成によるセラミックの特性変動の少ない、高い信頼性を有する温度補償用の誘電体セラミック組成物、及びそれを用いた積層セラミックコンデンサや積層LCフィルタ等の積層セラミック部品を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】以上の目的を達成するため、請求項1において、本発明の誘電体セラミック組成物は、式 x (Ba α Ca β Sr γ) O-y [(TiO₂)_{1-m} (ZrO₂)_m] - z Re₂O₃ (但し、式中、

50

$x + y + z = 100$ 、 $\alpha + \beta + \gamma = 1$ 、 $0 \leq \beta + \gamma < 0.8$ 、 $0 \leq m < 0.15$ であって、 Re は少なくとも 1 種以上の希土類元素。) で表わされ、これら ($Ba\alpha Ca\beta Sr\gamma O$ と $(TiO_2)_{1-m}(ZrO_2)_m$) と Re_2O_3 のモル組成比 $\{(Ba\alpha Ca\beta Sr\gamma O, (TiO_2)_{1-m}(ZrO_2)_m, Re_2O_3)\}$ が、添付の図 1 に示す 3 元組成図において、点 A (7, 85, 8), 点 B (7, 59, 34), 点 C (0, 59, 41), 点 D (0, 85, 15) で囲まれた領域内 (但し、点 A, 点 B を結ぶ線上は含まない。) にある主成分 100 重量部に対して、第 1 の副成分としてガラスを含有しており、該ガラスは SiO_2 系のガラス (但し、 Pb 酸化物を含まず) であって、その含有量 a (重量部) は $0.1 \leq a \leq 2.5$ であり、かつ、第 2 の副成分として Mn 酸化物を含有しており、該 Mn 酸化物の含有量 b (重量部) は MnO に換算して $0.5 < b \leq 2.0$ であることを特徴とする。

【0010】また、請求項 2 において、本発明の誘電体セラミック組成物は、前記第 1 の副成分としてのガラスが、 $B_2O_3 - SiO_2$ 系のガラス (但し、 Pb 酸化物を含まず) であることを特徴とする。

【0011】また、請求項 3 において、本発明の誘電体セラミック組成物は、前記第 1 及び第 2 の副成分に加えて、前記主成分 100 重量部に対して、第 3 の副成分として Cu 酸化物を含有しており、該 Cu 酸化物の含有量 c (重量部) は CuO に換算して $c \leq 1.0$ であることを特徴とする。

【0012】また、請求項 4 において、本発明の積層セラミック部品は、複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極と、該内部電極に電気的に接続された外部電極とを備え、前記誘電体セラミック層が請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の誘電体セラミック組成物で構成され、前記内部電極が Cu または Ag を主成分として構成されていることを特徴とする。

【0013】なお、本発明でいう希土類元素 Re とは、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb または Lu のことをいう。

【0014】

【発明の実施の形態】まず、本発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサの基本構造を図面により説明する。図 2 は積層セラミックコンデンサの一例を示す断面図、図 3 は図 2 の積層セラミックコンデンサのうち、内部電極を有する誘電体セラミック層部分を示す平面図、図 4 は図 2 の積層セラミックコンデンサのうち、セラミック積層体部分を示す分解斜視図である。

【0015】本実施形態による積層セラミックコンデンサ 1 は、図 2 に示すように、内部電極 4 を介して複数枚の誘電体セラミック層 2a、2b を積層して得られた直方体形状のセラミック積層体 3 を備える。このセラミック

ク積層体 3 の両端面上には、内部電極 4 の特定の電極に電気的に接続されるように、外部電極 5 がそれぞれ形成され、その上には、必要に応じて、第 1 のメッキ層 6、第 2 のメッキ層 7 が形成されている。

【0016】次に、この積層セラミックコンデンサ 1 の製造方法について製造工程順に説明する。

【0017】まず、誘電体セラミック層 2a 及び 2b の成分となる、所定比率に秤量し混合した原料粉末を用意する。すなわち、 $BaO - TiO_2 - Re_2O_3$ 系の主成分 (但し、 Ba を Ca 、 Sr で置換したもの、 TiO_2 を ZrO_2 で置換した場合を含む。) と、第 1 の副成分として SiO_2 系または $B_2O_3 - SiO_2$ 系のガラス (但し、いずれも Pb 酸化物を含まず) と、第 2 の副成分として Mn 酸化物とを含有する誘電体セラミック組成物を生成し得る原料粉末を用意する。さらに好ましくは、第 3 の副成分として Cu 酸化物を含有する誘電体セラミック組成物を生成し得る原料粉末を用意する。

【0018】次に、この原料粉末に有機バインダを加えてスラリー化し、このスラリーをシート状に成形して、

20 誘電体セラミック層 2a、2b のためのグリーンシートを得る。その後、図 3 に示すように、誘電体セラミック層 2b となるグリーンシートの一方の主面上に Cu または Ag を主成分とする内部電極 4 を形成する。なお、内部電極 4 を形成する方法は、スクリーン印刷などによる形成でも、蒸着、メッキ法による形成でもどちらでも構わない。

【0019】次に、図 4 に示すように、内部電極 4 を有する誘電体セラミック層 2b のためのグリーンシートを必要枚数積層した後、内部電極を有しない誘電体セラミック層 2a のための各グリーンシートの間に挟んで圧着し、グリーンシートの積層体とする。その後、この積層体を所定の温度にて焼成し、図 2 に示すセラミック積層体 3 を得る。

【0020】次に、得られたセラミック積層体 3 の両端面に、内部電極 4 と電気的に接続するように、外部電極 5 を形成する。この外部電極 5 の材料としては、内部電極 4 と同じ材料を使用することができ、例えば、銀-パラジウム合金などが使用可能である。また、これらの金属粉末に、 $B_2O_3 - SiO_2 - BaO$ 系のガラス、 $Li_2O - SiO_2 - BaO$ 系のガラスなどのガラスフリットを添加したものも使用されるが、積層セラミックコンデンサの用途、使用場所などを考慮に入れて適当な材料が選択される。また、外部電極 5 は、材料となる金属粉末ペーストを、焼成により得られたセラミック積層体 3 に塗布して焼き付けることによって形成されるが、使用する電極材料により、焼成前にグリーンシート積層体に塗布して、セラミック積層体 3 と一緒に形成してもよい。

【0021】次に、外部電極 5 の表面上にニッケル、銅などのメッキを施し、第 1 のメッキ層 6 を形成し、最後に、この第 1 のメッキ層 6 の上に、はんだ、錫などの第

2のメッキ層7を形成し、積層セラミックコンデンサ1を完成させる。なお、このように外部電極5の表面上に、さらにメッキなどで導体層を形成することは、積層セラミックコンデンサの用途や使用場所によっては省略することもできる。

【0022】以上のように、積層セラミックコンデンサの誘電体として用いる本発明のセラミック組成物は、CuやAgの融点よりも低温で焼成することが可能である。そして、得られるセラミックの比誘電率は30以上と高く、Q値は1MHzで1000以上と高く、静電容量温度係数(TCC)が±30ppm/℃以内と小さい。また、第1の副成分のガラスをB₂O₃-SiO₂系のガラス(但し、Pb酸化物を含まず)とすることにより、低温焼結を促進することができる。さらに、第3の副成分として、所定量のCu酸化物をセラミック組成物中に含有させることにより、より低温焼結化が可能になる。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例にもとづき、さらに具体的に説明する。

【0024】(実施例1) 本発明の誘電体セラミック組成物とそれを用いたセラミックコンデンサを以下のようにして作製した。

【0025】まず、出発原料として、炭酸バリウム(B

aCO₃)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)、酸化チタン(TiO₂)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、希土類酸化物(Re₂O₃)、炭酸マンガン(MnCO₃)、及び酸化銅(CuO)を用意した。

【0026】その後、これらの原料粉末を、表1、表2に示す各組成物(但し、第1の副成分としてのガラス成分を除く。)が得られるように秤量し、エタノールと共にポールミルに入れて16時間湿式混合し、乾燥後、粉砕し、1040℃で仮焼して仮焼済み粉末を得た。このとき得られた仮焼粉体の平均粒径は0.9μmであった。なお、第2の副成分としてのMnOの含有量、並びに第3の副成分としてのCuOの含有量は、主成分である{x(BaαCaβSrγ)O-y[(TiO₂)_{1-m}(ZrO₂)_m] - zRe₂O₃} (但し、式中、x+y+z=100、α+β+γ=1、0≤β+γ<0.8、0≤m<0.15であって、Reは少なくとも1種以上の希土類元素。) 100重量部に対する部数を示す。

また、表1、表2において、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外のものであり、その他は本発明の範囲内のものである。

【0027】

【表1】

試料番号	x (Ba _a Ca _b Sr _c)	0-y [(TbO _y) _{1-m} (ZrO _y) _m] -z	Re 比モル比率	第1の副成分		第2の副成分					
				α (t%)	β (t%)	γ (t%)	z (t%)	SiO ₂ 系 ガラス組成 A	MnO (b) 重量部		
*1	3	0.95	0.05	0	91	0.02	6	Nd/Er/Sm=80/15/5	A	6	1
*2	2	0.95	0.05	0	55	0.02	43	Nd/Er/Sm=80/15/5	A	6	1
*3	7	0.95	0.05	0	73	0.02	15	Nd/Er/Sm=80/15/5	A	6	1
*4	7	0.95	0.05	0	66	0.62	27	Nd/Er/Sm=80/15/5	A	6	1
5	3	1	0	0	59	0	38	Nd/Sm/Er=40/40/20	F	10	0.6
6	3	0.6	0.2	0.2	69	0	88	Nd/Sm/Er=40/40/20	F	10	0.6
7	3	0.4	0.3	0.3	59	0	38	Nd/Sm/Er=40/40/20	F	10	0.6
*8	3	0.2	0.4	0.4	59	0	38	Nd/Sm/Er=40/40/20	F	10	0.6
9	3	1	0	0	59	0	38	Nd=100	G	10	0.8
10	3	1	0	0	59	0.05	38	Nd=100	G	10	0.8
*11	3	1	0	0	59	0.15	38	Nd=100	G	10	0.8
*12	6	0.8	0.1	0.1	74	0	20	Nd/Pr=95/5	A	0	0
*13	6	0.8	0.1	0.1	74	0	20	Nd/Pr=95/5	A	10	0
*14	6	0.8	0.1	0.1	74	0	20	Nd/Pr=95/5	A	0	1
*15	5	0.8	0.05	0.15	59	0.03	36	Sm/Dy/Er=50/30/20	D	0	3
16	5	0.8	0.05	0.15	69	0.03	36	Sm/Dy/Er=50/30/20	D	0.1	3
17	5	0.8	0.05	0.15	59	0.03	36	Sm/Dy/Er=50/30/20	D	5	3
18	5	0.8	0.05	0.15	59	0.03	36	Sm/Dy/Er=50/30/20	D	25	3
*19	5	0.8	0.05	0.15	69	0.03	36	Sm/Dy/Er=50/30/20	D	30	3
20	5	1	0	0	59	0	36	Nd/Dy/La=90/5/5	E	5	0.6
21	5	0.9	0.1	0	59	0.01	36	Nd/Sm=60/40	I	10	0.6
*22	5	0.9	0.1	0	59	0.01	36	Nd/Sm=60/40	C	10	0.5
23	5	0.9	0.1	0	59	0.01	36	Nd/Sm=60/40	C	10	0.6
24	5	0.9	0.1	0	59	0.01	36	Nd/Sm=60/40	C	10	5
25	5	0.9	0.1	0	59	0.01	36	Nd/Sm=60/40	C	10	20
*26	5	0.9	0.1	0	59	0.01	36	Nd/Sm=60/40	C	10	25
27	6	0.8	0.1	0.1	74	0	20	Nd/Pr=95/5	B	10	2
28	6	0.8	0.1	0.1	74	0	20	Nd/Pr=95/5	A	10	2

【0028】

【表2】

9

試料番号	x (Ba _a Ca _b Sr _c) O-y [(TiO ₂) _{1-m} (ZrO ₂) _m] -zReO ₃	第1の副成分						第2の副成分		第3の副成分	
		x (wt%)	α	β	γ	y (wt%)	z	R e種とモル比率	SiO ₂ 系ガラス(a)	MnO (b)	CuO (c)
29	6 0.95 0.05 0 74 0.02 20 Nd/Er/Sm=80/15/5		A						6	1	2
30	5 0.95 0.05 0 70 0.02 25 Nd/Er/Sm=80/15/5		A						6	1	2
31	2 0.95 0.05 0 76 0.02 22 Nd/Er/Sm=80/15/5		A						6	1	2
32	4 0.95 0.05 0 85 0.02 11 Nd/Er/Sm=80/15/5		A						6	1	2
33	3 0.95 0.05 0 59 0.02 38 Nd/Er/Sm=80/15/5		A						6	1	2
34	0 0.95 0.05 0 68 0.02 32 Nd/Er/Sm=80/15/5		A						6	1	2
35	5 1 0 0 59 0 36 Nd/Dy/La=90/5/5		E						6	0.6	1
36	5 1 0 0 59 0 36 Nd/Dy/La=90/5/5		E						5	0.6	10
*37	5 1 0 0 59 0 36 Nd/Dy/La=90/5/5		E						5	0.6	15

10

【0029】また、第1の副成分として、表3に示すガラス種A～G、及びIのSiO₂系またはB₂O₃－SiO₂系のガラス粉末（但し、係数は重量%）を準備した。

【0030】

【表3】

10

20

30

40

ガラス種	組成 (係数:重量%)	
	B ₂ O ₃	SiO ₂
A	33	47
B	50	30
C	25	35
D	15	15
E	17	17
F	35	30
G	18	19
H	15	85
I	60	20

【0031】次に、このガラス粉末と先に得た仮焼済み粉末とを、表1、表2に示す割合で秤量し、ポリビニルブチラール溶液を加えて混合してスラリー化し、このスラリーをドクターブレード法でシート状に成形して、厚み50μmのグリーンシートを得た。なお、ガラスの含有量は、主成分である {x (Ba α Ca β Sr γ) O_y [(TiO₂)_{1-m} (ZrO₂)_m] - z Re₂O₃} (但し、式中、x+y+z=100、α+β+γ=1、0≤β+γ<0.8、0≤m<0.15であって、Reは少なくとも1種以上の希土類元素。) 100重量部に対する部数を示す。

* 【0032】次に、得られたグリーンシートを複数枚(13枚)積み重ねて圧着した後、打ち抜いて、直径14mm、厚さ0.5mmの成形体を得た。その後、この成形体をN₂雰囲気中で350℃で熱処理してバインダーを除去した後、H₂-N₂-H₂Oガスからなる還元雰囲気において、表4、表5に示す焼成温度で2時間焼成して円板状のセラミックを得た。そして、得られたセラミックの両正面にIn-Ga電極を塗布して単層の円板型セラミックコンデンサとした。

【0033】

* 【表4】

試料番号	焼成温度(℃)	比誘電率 1MHz	Q 1MHz	TCC (ppm/°C)
*1	1060	36	700	-47
*2	1060			未焼結
*3	1060	54	2200	-42
*4	1060	53	200	-48
5	1040	42	2200	-24
6	1050	44	2200	-26
7	1060	46	2000	-28
*8	1060			未焼結
9	1030	43	2800	-25
10	1050	44	3000	-25
*11	1060			未焼結
*12	1060			未焼結
*13	1060			未焼結
*14	1060			未焼結
*15	1060			未焼結
16	1060	41	3800	-24
17	1040	45	3500	-28
18	1000	43	3400	-29
*19	980	40	600	-40
20	1060	48	3700	-19
21	1060	47	2900	-23
*22	1060	48	2800	-32
23	1050	48	3400	-20
24	980	47	3700	-18
25	950	45	3100	24
*26	940	45	800	32
27	1060	48	1800	-29
28	1030	48	1500	-25

【0034】

【表5】

試料番号	焼成温度(°C)	比誘電率 1MHz	Q 1MHz	TCC (ppm/°C)
29	1030	49	3800	-27
30	1030	47	3600	-18
31	1030	42	3300	28
32	1030	38	3100	-28
33	1030	39	3200	-26
34	1030	35	3500	29
35	1000	49	3500	-11
36	950	48	2600	14
*37	950	47	700	36

$$TCC = \{(Cap85 - Cap20) / [Cap20(85 - 20)]\} \times 10^6 \text{ [ppm/°C]}$$

以上の結果を表4、表5に示す。なお、表4、表5において、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外のものであり、その他は本発明の範囲内のものである。

【0037】表1、表4から明らかなように、試料番号5～7、9、10、16～18、20、21、23～25、27、28に示す本発明の請求項1の範囲内の組成のセラミックは、主成分 $\{x(Ba\alpha Ca\beta Sr\gamma)O - y[(TiO_2)_{1-m}(ZrO_2)_m] - z Re_2O_3\}$ （但し、式中、 $x+y+z=100$ 、 $\alpha+\beta+\gamma=1$ 、 $0 \leq \beta+\gamma < 0.8$ 、 $0 \leq m < 0.15$ であって、Reは少なくとも1種以上の希土類元素。）に対し、第1の副成分としてのSiO₂系のガラス（但し、Pb酸化物を含まず）と、第2の副成分としてのMn酸化物とを含有することにより、比誘電率が30以上と高く、Q値も1MHzで1000以上と高く、また、静電容量温度係数（TCC）が±30ppm/°C以内と小さい誘電体セラミックが得られ、しかもCuの融点（1083°C）より低い1060°C以下で焼結する。

【0038】また、このような構成においては、試料番号21と23、試料番号27と28から明らかなように、請求項2にいう、ガラスがB₂O₃－SiO₂系のガラス（但し、Pb酸化物を含まず）であることにより、より低温焼結が可能となる。

【0039】さらに、表2、表5の試料番号35、36のように、請求項3にいう、主成分に対し、第1、第2の副成分に加えて第3の副成分のCu酸化物を含有させることにより、さらに低温焼結させることが可能になる。しかも、組成中に蒸発しやすいPb酸化物成分を含まないため、焼成によるセラミックの特性変動が抑えられる。

【0040】ここで、本発明の組成を限定した理由について説明する。

【0041】表1、表4の試料番号1～4のように、主成分 $\{x(Ba\alpha Ca\beta Sr\gamma)O - y[(TiO_2)_{1-m}(ZrO_2)_m] - z Re_2O_3\}$ （但し、式中、 $x+y+z=100$ 、 $\alpha+\beta+\gamma=1$ 、 $0 \leq \beta+\gamma < 0.8$ 、 $0 \leq m < 0.15$ であって、Reは少なくとも1種

*【0035】次に、これらセラミックコンデンサの電気特性を測定した。静電容量及びQは、20°Cで周波数1MHz、電圧1Vrmsにて測定し、試料の直径

（D）、厚み（T）の寸法を測定し、静電容量から比誘電率（ε_r）を算出した。また、TCC（静電容量温度係数）は、20°Cと85°Cの各静電容量を測定して下記の数式1に従って算出した。但し、式中、Cap20は20°Cにおける静電容量[pF]を表わし、Cap85は85°Cにおける静電容量[pF]を表わす。

10 【0036】

* 【数式1】

以上の希土類元素。）が、図1に示す3元組成図において、点A（7, 85, 8）、点B（7, 59, 34）、点C（0, 59, 41）、点D（0, 85, 15）で囲まれた領域外の場合には、静電容量温度係数

（TCC）が±30ppm/°Cの範囲を外れるか、焼結性が低下してCuの融点である1083°C以下の1060°Cで焼結しないか、Q値が劣化して1000未満となる。したがって、主成分は、図1の3元組成図の点、A、B、C、Dで囲まれた領域内（但し、点A、点Bを結ぶ線上は含まない。）が好ましい。具体的には、Ba、Ca及びSrの合計含有量xについては、7以上では静電容量温度係数（TCC）が±30ppm/°Cの範囲を外れる。したがって、 $0 \leq x < 7$ が好ましい。また、TiとZrの合計含有量yについては、59未満では焼結性が低下してCuの融点である1083°C以下の1060°Cで焼結せず、85を超えるとQ値が劣化して1000未満となる。したがって、 $59 \leq y \leq 85$ が好ましい。

【0042】試料番号5～7のように、BaOの一部をCaやSrで置換すると比誘電率を高める効果があるが、試料番号8のように、Ca酸化物とSr酸化物の置換量の和、 $\beta+\gamma$ が0.8以上になると、焼結性が低下してCuの融点以下の1060°Cで焼結しない。したがって、 $0 \leq \beta+\gamma < 0.8$ が好ましい。

【0043】また、TiO₂の一部をZrO₂で置換すると主成分組成物の還元防止をする効果があるため、還元雰囲気中においてCu導体等と同時焼成を有利に実現できる。しかし、試料番号11のように、ZrO₂の置換量mが0.15以上になると、焼結性が低下してCuの融点以下である1060°Cで焼結しない。したがって、 $0 \leq m < 0.15$ が好ましい。

【0044】また、試料番号16～18のように、第1の副成分であるガラス（但し、Pb酸化物を含まず）を含有することは、焼結性を向上させる効果があるが、試料番号15のように、ガラスの含有量a（重量部）が0.1未満では、焼結性が低下してCuの融点以下の1060°Cで焼結しない。一方、試料番号19のように、

含有量aが25を超えると、Q値が劣化して1000未満と低くなる。したがって、 $0.1 \leq a \leq 25$ が好ましい。

【0045】また、試料番号23～25のように、第2の副成分であるMn酸化物を含有することは、焼結性を向上させ、さらに静電容量温度係数(TCC)を小さくしてプラス側にシフトさせる効果がある。しかしながら、試料番号22のように、Mn酸化物をMnOに換算した含有量b(重量部)が0.5以下では、静電容量温度係数(TCC)が±30ppm/°Cの範囲を外れる。
また、試料番号26のように、含有量bが20を超える場合はQ値が1000未満と低くなる。したがって、 $0.5 < b \leq 20$ が好ましい。

【0046】第3の副成分としてCu酸化物を含有することは、焼結性を向上させる効果があるが、表2、表5の試料番号37のように、Cu酸化物をCuOに換算した含有量c(重量部)が10を超えると、Qが劣化して1000より小さくなる。したがって、 $c \leq 10$ が好ましい。

【0047】(実施例2)本発明の一実施例による積層セラミックコンデンサを以下のようにして作製した。

【0048】すなわち、まず、出発原料として、炭酸バリウム(BaCO₃)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)、酸化チタン(TiO₂)、酸化ジルコニア(ZrO₂)、希土類酸化物(Re₂O₃)、炭酸マンガン(MnCO₃)、及び酸化銅(CuO)を用意した。

【0049】その後、これらの原料粉末を表6の試料番号41に示す組成物(但し、第1の副成分のガラス成分を除く。)が得られるように秤量し、エタノールと共にボールミルに入れて16時間湿式混合した後、1040°Cで仮焼して仮焼済み粉末を得た。なお、第2の副成分としてのMnOの含有量と第3の副成分としてのCuOの含有量は、主成分である{x(Ba_αCa_βSr_γ)_{1-y}[TiO₂)_{1-m}(ZrO₂)_m] - zRe₂O₃} (但し、式中、 $x+y+z=100$ 、 $α+β+γ=1$ 、 $0 \leq β+γ < 0.8$ 、 $0 \leq m < 0.15$ であつて、Reは少なくとも1種以上の希土類元素。)の重量部に対する部数である。また、表6において、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外のものである。

【0050】

【表6】

試料番号	x(Ba _α Ca _β Sr _γ) _{1-y} [TiO ₂) _{1-m} (ZrO ₂) _m] - zRe ₂ O ₃	SiO ₂ 系ガラス(a)			第1の副成分			第2の副成分			第3の副成分			SiO ₂		
		X (wt%)	Y (wt%)	Z (wt%)	Re種とモル比率	MnO (b)	CuO (c)	CuO (c)	BaO ₃	CuO 重量部	BaO ₃	CuO 重量部	BaO ₃	CuO 重量部		
41	5 0.9 0.05 0.05 70 0.01 25 Er:Nd:Pr=70/25/5 H					10	2	1	0	0	1	1	1.5	8.5		
*42	6 0.9 0.05 0.05 70 0.01 25 Er:Nd:Pr=70/25/5					-	0	2	2	1	1	1	1.5	8.5		

【0051】また、第1の副成分として、表3に示すガラス種H、即ち、15B₂O₃-85SiO₂(但し、係数は重量%)のガラス粉末を準備した。

【0052】次に、先に得られた仮焼済み粉末100重量部に対して、このガラス粉末10重量部とポリビニル

ブチラール溶液とを加えて混合してスラリー化し、このスラリーをドクターブレード法でシート状に成形してグリーンシートを得た。

【0053】続いて、このグリーンシート上に、Cuを主成分とする導電ペーストを印刷し、内部電極を構成するための導電ペースト層を形成した。その後、この導電ペースト層が形成されたグリーンシートを、導電ペースト層が引き出されている側が互い違いになるように複数枚積層し、さらに、この積層体の導電ペースト層が露出している両端面に、Cuを主成分とした導電ペーストを塗布して積層体を得た。

【0054】そして、この積層体を、N₂雰囲気中にて350℃で熱処理してバインダーを除去した後、H₂-N₂-H₂Oガスからなる還元雰囲気中において、1000℃で2時間保持して焼成して、積層セラミックコンデンサを得た。

【0055】このようにして得た積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅1.6mm、長さ3.2mm、厚さ1.2mmであり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは6μmで、有効誘電体セラミック層の総数は150層であった。

【0056】また、比較例として、表6の試料番号42に示す組成物を誘電体とした積層セラミックコンデンサを作製した。

【0057】即ち、まず、出発原料として、炭酸バリウム(BaCO₃)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)、酸化チタン(TiO₂)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、希土類酸化物(Re₂O₃)、炭酸マンガン(MnCO₃)、酸化銅(CuO)、酸化ホウ素(B₂O₃)、酸化珪素(SiO₂)を用意した。

試料番号	焼成温度(℃)	耐湿負荷試験不良数/試験数(個)
41	1000	0/72
*42	1000	3/72

*

*【0058】その後、これらの原料粉末を表6の試料番号42に示す組成物(但し、B₂O₃及びSiO₂を除く)が得られるように秤量し、エタノールと共にポールミルに入れて16時間湿式混合した後、1040℃で仮焼して仮焼済み粉末を得た。なお、第2の副成分としてのMnOと第3の副成分としてのCuOの含有量は、主成分である{x(BaαCaβSrγ)O-y[(TiO₂)_{1-m}(ZrO₂)_m] - zRe₂O₃} (但し、式中、x+y+z=100、α+β+γ=1、0≤β+γ<0.8、0≤m<0.15であって、Reは少なくとも1種以上の希土類元素。) 100重量部に対する部数である。

【0059】次に、これら仮焼済み粉末100重量部に対して、酸化ホウ素(B₂O₃)1.5重量部と酸化珪素(SiO₂)8.5重量部と、ポリビニルブチラール溶液とを加えて混合してスラリー化し、このスラリーをドクターブレード法でシート状に成形してグリーンシートを得た。その後、上記試料番号41と同様にして積層セラミックコンデンサを作製した。

【0060】次に、このようにして得られた表6の試料番号41、42の積層セラミックコンデンサについて、耐湿負荷試験を行った。すなわち、コンデンサに、圧力2気圧、相対湿度100%、温度121℃の雰囲気中で、直流電圧16Vを250時間連続印加した。そして、その間にコンデンサの絶縁抵抗が1×10⁶Ω以下になった場合に、故障(不良)と判定した。この結果を表7に示す。なお、表7において、試料番号に*印を付したものは本発明の範囲外のものである。

【0061】

【表7】

酸化ジルコニウム(ZrO₂)、希土類酸化物(Re₂O₃)、炭酸マンガン(MnCO₃)及び酸化銅(CuO)を一度に混合し仮焼した。しかしながら、予め、炭酸バリウム(BaCO₃)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)、酸化チタン(TiO₂)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)及び希土類酸化物(Re₂O₃)を混合し仮焼したものを作製した後に、炭酸マンガン(MnCO₃)及び酸化銅(CuO)を添加しても同様の効果が得られる。

【0064】また、出発原料として、炭酸バリウム(BaCO₃)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)、酸化チタン(TiO₂)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、希土類酸化物(Re₂O₃)、炭酸マンガン(MnCO₃)及び酸化銅(CuO)

【0062】表6、表7の試料番号41から明らかなように、B成分及びSi成分をガラスとして含有させた本発明の積層セラミックコンデンサは、耐湿負荷試験による不良の発生がなく、耐湿特性に優れている。これに対して、試料番号42のように、B成分及びSi成分を酸化ホウ素(B₂O₃)及び酸化珪素(SiO₂)として含有させた、誘電体組成中にガラスを含有しない本発明の範囲外のコンデンサは、耐湿負荷試験により不良が発生し、耐湿特性に劣る。このことは、B₂O₃-SiO₂系のガラスの存在が耐湿性の向上に効果があることを示している。

【0063】以上、上記各実施例では、炭酸バリウム(BaCO₃)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)、酸化チタン(TiO₂)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、希土類酸化物(Re₂O₃)、炭酸マンガン(MnCO₃)及び酸化銅(CuO)

O) を使用したが、本発明はこれらの化合物形態に限定されるものではない。例えば、 $BaTiO_3$ 、 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 、 $Ba_4Ti_{13}O_{30}$ 、 $BaZrO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $SrZrO_3$ 、 $Re_2Ti_2O_7$ （但し、Reは希土類元素を示す。）などの化合物、または、炭酸塩、磷酸塩、水酸化物、アルコキシドなどを使用しても同程度の特性を得ることができる。

【0065】また、仮焼温度についても1040°Cで実施したが、900～1049°Cであれば、同様の特性を得ることができる。また、得られた仮焼物の平均粒径についても0.9μmであったが、0.81～5.0μmであれば、同様の特性を得ることができる。

【0066】さらに、また、ガラスとしては、 SiO_2 系または $B_2O_3-SiO_2$ 系として構成された、Pb酸化物を含まないガラスであればよく、特に限定されるものではない。

【0067】そして、本発明に係る誘電体磁器組成物からなるコンデンサで構成される積層LCフィルタ等においても、上記実施例と同様に優れた効果が得られる。

【0068】

【発明の効果】以上の説明で明らかのように、本発明に係る誘電体磁器組成物によれば、1060°C以下で焼結し、比誘電率が30以上、1MHzのQ値が1000以上あり、また、静電容量温度係数(TCC)が±30pm/°C以内と小さい等の諸特性が得られる。そして、

Pb酸化物成分の揮発がないため、特性のばらつきが小さい誘電体磁器組成物を得ることができる。

【0069】したがって、この誘電体磁器組成物を誘電体セラミック層として、積層セラミックコンデンサや積層LCフィルタ等を構成すれば、優れた耐湿特性を示すとともに、電極材料として安価なCuやAgを用いることができる、積層セラミック部品のコストダウンを図ることができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の組成物中の主成分の好ましい範囲を示す $\{(Ba\alpha Ca\beta Sr\gamma)O, [(TiO_2)_{1-m}(ZrO_2)_m], Re_2O_3\}$ 3元組成図である。

【図2】本発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサを示す断面図である。

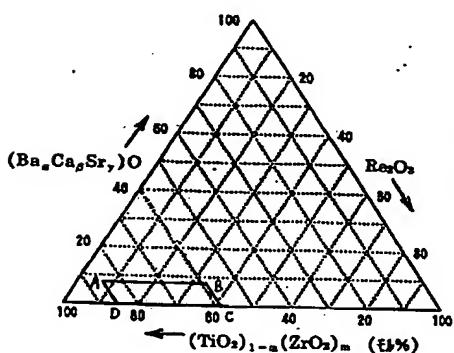
【図3】図2の積層セラミックコンデンサのうち、内部電極を有する誘電体セラミック層を示す平面図である。

【図4】図2の積層セラミックコンデンサのうち、セラミック積層部部分を示す分解斜視図である。

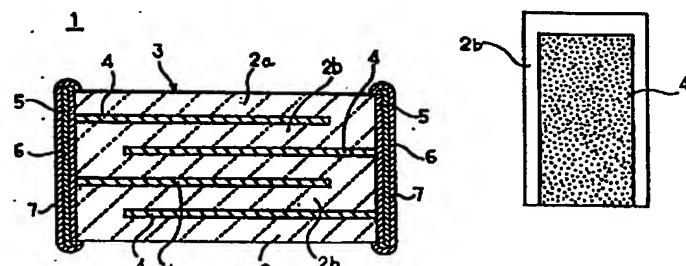
【符号の説明】

- 20 1 積層セラミックコンデンサ
2a, 2b 誘電体セラミック層
3 セラミック積層体
4 内部電極
5 外部電極
6, 7 メッキ層

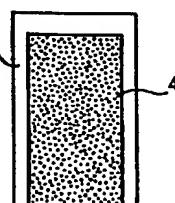
【図1】



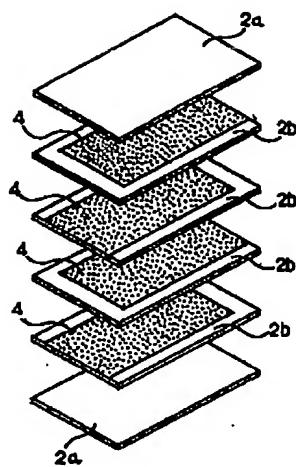
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	マークコード (参考)
H 0 1 B 3/12	3 1 1	H 0 1 B 3/12	3 1 1
	3 2 6		3 2 6
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12	3 5 8
4/30	3 0 1	4/30	3 0 1 E

F ターム (参考) 4G031 AA04 AA05 AA06 AA07 AA11
 AA12 AA19 AA25 AA28 AA30
 AA39 BA09 CA03
 5E001 AB03 AC04 AC09 AE00 AE01
 AE02 AE03 AE04 AF00 AF06
 AH01 AH05 AH09 AJ01 AJ02
 5E082 AA01 AB03 BC15 BC19 EE04
 EE23 EE26 EE35 FG06 FG22
 FG26 FG27 FG54 GG10 GG11
 GG26 GG28 JJ03 JJ05 JJ12
 JJ21 JJ23 LL02 MM22 MM24
 PP03
 5G303 AA01 AB06 AB08 AB11 AB15
 BA12 CA03 CB02 CB03 CB06
 CB11 CB15 CB18 CB22 CB26
 CB30 CB32 CB35 CB39 CB41
 CB43